

塗料の粘弾性特性と顔料分散性・塗膜耐久性に関する研究

著者	瓦家 正英
号	4
学位授与番号	9
URL	http://hdl.handle.net/10097/37966

氏 名	かわらや まさひで
授 与 学 位	瓦 家 正 英
学 位 記 番 号	博士 (学術)
学 位 授 与 年 月 日	学術 (環) 第 9 号
学位授与の根拠法規	平成 18 年 9 月 5 日
最 終 学 歴	学位規則第 4 条第 2 項
	昭和 61 年 3 月
	関西学院大学理学部物理学科修了
学 位 論 文 題 目	塗料の粘弾性特性と顔料分散性・塗膜耐久性に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 齋藤 文良 東北大学教授 佐藤 次雄
	東北大学教授 今野 幹夫 東北大学教授 村松 淳司
	(工学研究科) (多元物質科学研究所)
	東北大学講師 加納 純也

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論(塗料組成および塗料製造・塗装の概説)

塗料組成・製造方法は多岐にわたるが、塗料の構成要素は樹脂(ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂など)、顔料(着色顔料、体質顔料、機能性顔料)、溶剤に大別でき、また製造工程では顔料分散と塗装が重要な工程となる。

これら塗料の組成および製造・塗装を踏まえ、本研究の目的を述べると以下ようになる。

塗料・塗膜は、製品保護の立場から環境保全技術の一つとして重要な位置を担っており、塗膜耐久性向上のための塗料技術に関する研究を行ない、これまで未解決であった項目を解明・解決することを目的とし研究したので第2章以降それらの成果を述べる。

第 2 章 電着塗料の粘弾性と塗膜欠陥に関する研究

硬化過程で発生する電着塗膜欠陥(ワキ・ブツ)を塗料の粘弾性挙動から考察・改良検討を行なった。電着塗料のような特殊な塗装方法で塗装された塗料の硬化特性を把握することは困難であることから、硬化過程の塗膜欠陥などの不具合を改善する際、定量的な評価結果を基にした方策を立てることは難しく、これまで本質的な解決を得ることが出来なかった。そこで、フィルム粘弾性評価に常用される動的粘弾性測定装置を利用して、スパイラルスプリングを支持体とした電着塗装サンプルの測定評価から、ワキ・ブツ発生特性との関連性を硬化過程における粘弾性挙動から考察し、ワキ・ブツの発生しない電着塗料の開発に成功した。

・試料(電着塗料およびスパイラルスプリング)

現行の電着塗料(3種)と、粘弾性特性が異なるモデル塗料(4種)を試料として用いた。また、支持体のスパイラルスプリングは、バネ定数(弾性率)の異なる3種から最適スプリングを選定し用いた。

・評価システム

動的粘弾性測定器により塗装スプリングの粘弾性温度分散測定(室温～200℃)を行ない、予め計測しておいたスプリング本体(未塗装)の弾性率から、塗料だけの粘弾性率を算出した。

・結果

実用塗料の昇温過程（硬化過程）での粘弾性測定を行なった結果、Fig.1 に示すように塗料樹脂構造に起因すると考えられる弾性率変化挙動が認められた。ワキ・ブツ性が良好な順に並べると、 $C > B > A$ となり、最もワキ・ブツが発生する試料 A は、他の試料に比べて硬化が開始する温度付近(140℃)の貯蔵弾性率 (E') が小さいことと、損失弾性率 (E'') が高いことが判った。

さらに、モデル樹脂から作製した電着塗料の硬化過程における粘弾性挙動 ($\tan\delta(=E''/E')$) は、Fig.2 となった。これらの試料のワキ・ブツ性は良好な順に、 $E > D > F > G$ となり、現行塗料同様、硬化開始温度付近での貯蔵弾性率 (E') が小さく、損失弾性率 (E'') が高い ($\tan\delta$ が大きい) 塗料ほどワキ・ブツが発生しにくいことが判った。

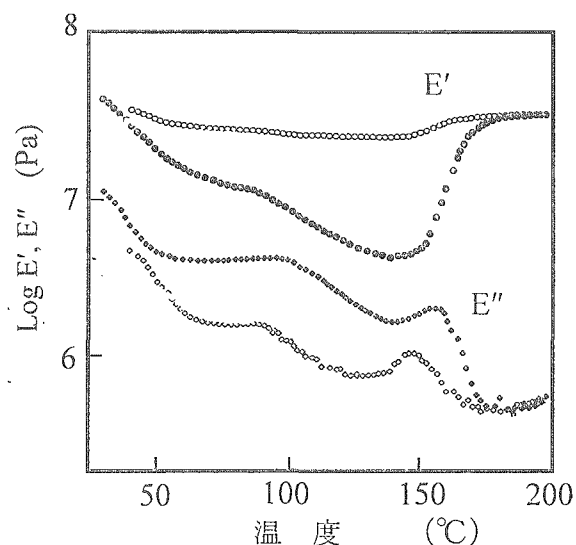


Fig.1 現行電着塗料の動的粘弾性温度分散測定結果

●, ◆ : 試料 A、○, ◇ : 試料 B、○, ◇ : 試料 C
● ○ : 貯蔵弾性率(E')、◆ ◇ : 損失弾性率(E'')

・結論

基体樹脂の基本骨格により、その塗料の粘弾性特性に差が現れ、分子鎖構造の運動特性が明確に評価できた。また、硬化開始温度付近の E' が大きく、 E'' が小さい塗料ほどワキ・ブツ発生性能が良好であり。粘性に対応する E'' が小さいものは泡抜けが良く、表面での泡も小さく、弾性に対応する E' が大きいものは泡のはじけ跡の修復力が大きいことから、硬化塗膜となった時ワキ・ブツ跡が残らないことが判った。

本研究により、塗料の硬化過程における粘弾性特性を調べる際、スプリングを用いた新規の粘弾性測定法が非常に有効であることが判った。ワキ・ブツ欠陥のような塗料性状の異なる試料、およびその基体樹脂構造などが異なる試料においては、それらの硬化過程時の粘弾性特性が精度良く測定・評価できることが確認でき、明確な有意差が認められ、本研究が非常に有効に開発に繋がった。

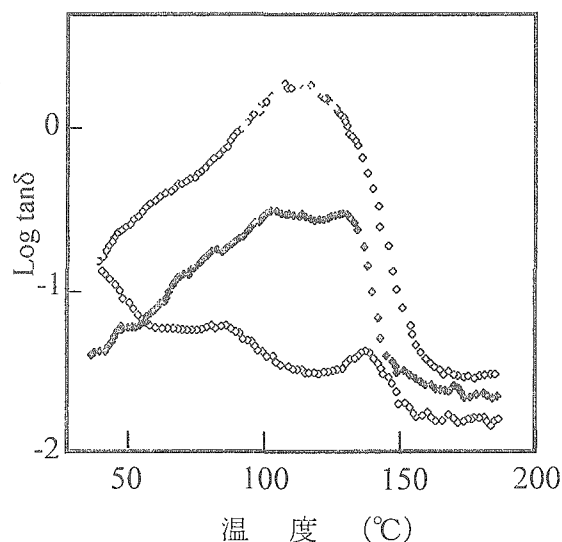


Fig.2 試料 D～G の動的損失正接 ($\tan\delta$) 温度分散測定結果

◆ : 試料 D、◇ : 試料 E、○ : 試料 F、● : 試料 G

第3章 塗膜の酸素透過特性に関する研究

塗膜保護の最も重要な役割のひとつである「塗膜防食」において、塗膜の物質遮断能は非常に重要な特性で、塗膜下腐食に関与する、水、酸素、イオンの遮断特性に関する研究が過去いくつかなされてきたが、塗膜の酸素透過性と腐食性の関連性に対して明確な答えは得られていなかった。さらに、積極的に塗膜の酸素透過特性をコントロールして、塗膜防食能を向上させた例も無かった。

塗膜防食が主目的である電着塗料を用い、酸素透過特性と防食性能との関係を明らかにするとともに、酸素透過性コントロール因子を明確にする検討を行なった。

・試料

耐食性能の異なる実用電着塗料5種とそれらの基体樹脂および樹脂構成成分(エポキシ、可塑性分(ポリアミド、ポリエステル)、硬化剤(イソシアネート))を試料として用いた。また、力学的特性と酸素透過性の関係を調べるために、ポリアミド硬化エポキシ樹脂でモデルフィルム作製した。

・評価

実用電着塗膜(5種)の腐食促進試験(塩水浸漬試験)を行ない、テープ剥離試験による塗膜ハガレ面積で耐食性を評価した。また、質量分析器を検出器とした高精度の酸素透過率、酸素拡散率測定装置を採用した。さらに、フィルム特性として力学的特性評価(引張り強さ、破断伸び率)とガラス転移温度(動的測定)と架橋間分子量(動的測定)を調べた。

・結果

実用電着塗膜の塩水浸漬試験結果と酸素透過率の関係は Fig.3 のように、高い相関性が認められ、塗膜の酸素透過性が塗膜耐食性を左右する重要な特性であることが明らかとなった。また、これらの塗膜の酸素透過性を支配している要因を組成の点から考察すると、塗膜中の異なる成分である可塑剤としてポリエステルの方がポリアミドより酸素透過率を小さくしていることが判った。さらにエポキシ樹脂をポリアミドで硬化させたモデルフィルムで明らかになったこととして、架橋した網目の大きさ(架橋間分子量)(Fig.4)や高分子鎖の剛直性(ガラス転移温度)がフィルム中の酸素拡散速度(拡散性)に影響し、その拡散性が透過性を決定していることが判った。

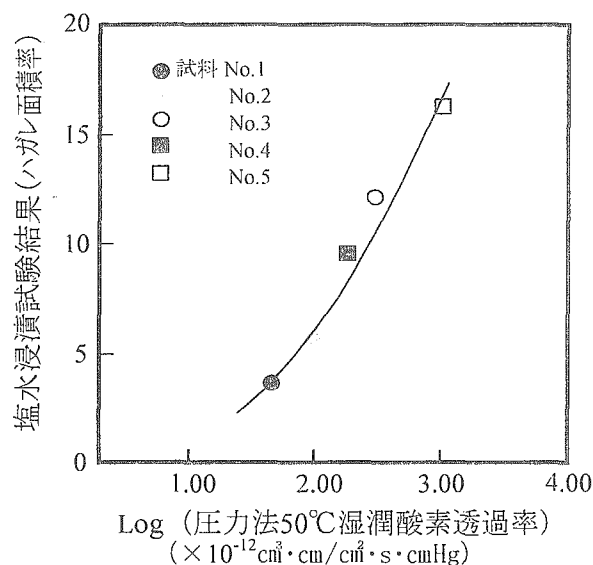


Fig.3 湿潤酸素透過率と腐食試験結果、
(塩水浸漬試験)との関係

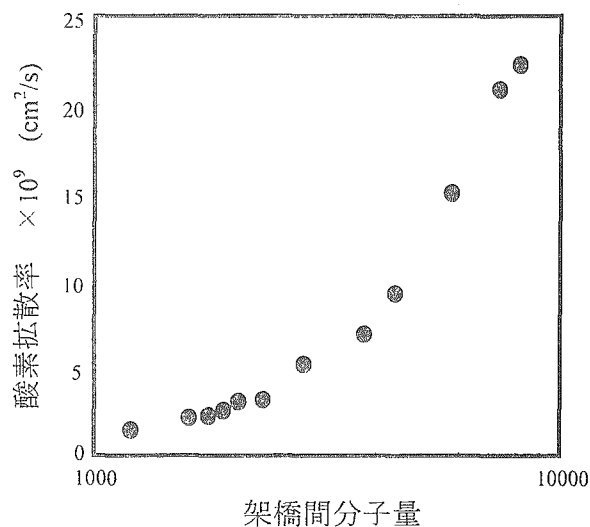


Fig.4 ポリアミド硬化エポキシフィルムの
酸素拡散率と架橋間分子量の関係

・結論

電着塗膜において、酸素透過率と腐食試験結果に高い相関性が認められ、塗膜の酸素透過性コントロール技術がその防食性能を決める大きな要因であることが初めて明確となった。さらに組成を構成成分に分解して酸素透過特性を評価した結果、ポリアミド変性剤がポリエステル変性剤より酸素透過率を大きくしていることが判った。また同一化学構造系列のフィルム(ポリアミド硬化エポキシ)において、力

学的特性は酸素透過率と密接な関係があり、これはフィルムの架橋構造・網目状態が酸素拡散率をコントロールすることで透過特性が決定されていることが示唆された。

第4章 微粒子顔料の樹脂への分散性と安定性に関する研究

塗料用顔料の分散に関する研究は良好なペースト作製にとって重要であり、物理化学的にもある程度の解明がなされているものの、未解決の項目も多い。最近、最も使用量の多い顔料である二酸化チタンの機能性用途として、ナノサイズの二酸化チタン利用が増えてきている。また、特に色材としての塗膜用途を中心とした実用ナノサイズ顔料分散プロセスも進展中である。そこで、今後の塗料用顔料分散技術のさらなる発展を目指し、また、ナノサイズ従来の塗料技術を活かした微粒子二酸化チタン顔料の樹脂分散性とペースト安定性について検討・考察した。

・試料

光触媒用途で使用されている微粒子二酸化チタン(P25)を顔料として、塗料用分散樹脂(酸性・塩基性)を用い水で分散した。分散システムとして、塗料分散研究で常用される回転ビーズミルをはじめ、数種の分散機と微小メディア(0.1mm以下)を採用した。

・評価

ペーストの分散度は、ペーストを希釈した状態での粒子平均径(D50)で評価した。また、分散途中および貯蔵試験後のペーストと電位を測定した。また、ジルコニアメディア(0.03mm)においては、焼結品、プラズマ熔融品でのペーストコンタミ量(Zr)を調べた。

・結果

各分散機でのペースト分散特性は、概ね回転ビーズミルが有効であることが判明した。特に本検討で採用した回転ビーズミルは 0.1mm 以下の微小メディアが使用可能であり、これまでよりも低回転速度にもかかわらず短時間での高分散が達成できることも判った。今回の P25 顔料は、酸性・塩基性いずれの分散剤も使用可能であり、ペースト平均粒子径は 100nm 以下になるが(振動ミル)、ここでも 0.1mm 以下の微小メディアが分散性に有利であることが判った(Fig.5)。

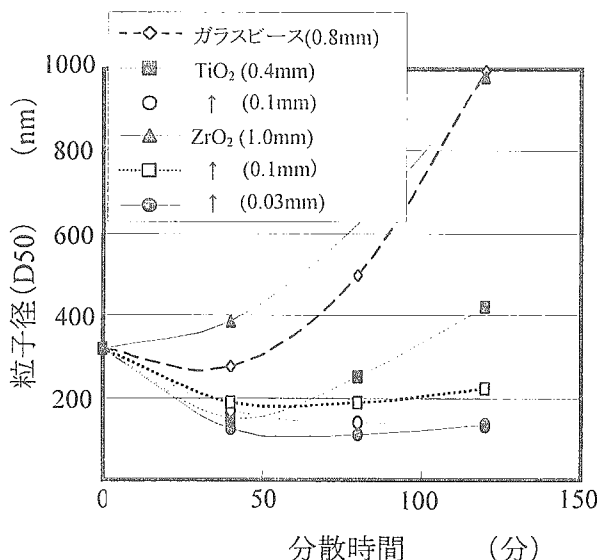


Fig.5 各種メディアでの分散時間とペースト平均粒子径変化
(TiO₂/分散剤/水=2/2/8 振動攪拌ミル 120 分)

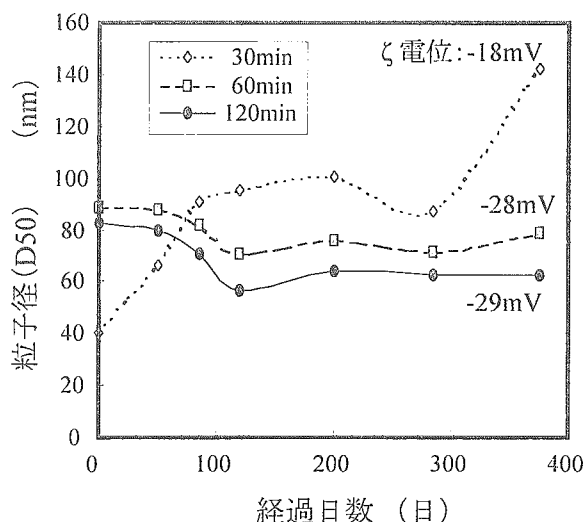


Fig.6 分散時間の違いによるペースト安定性評価結果
(TiO₂/分散剤/水=2/2/8 回転ビーズミル 120 分)

酸性分散剤を使用したペーストの ζ 電位は高々 -30mV であるが、長期安定性(1 年間)を調べたところ、ペーストの ζ 電位が大きいペーストの方が安定性を維持していることが判った (Fig.6)。さらに、分散メディアの種類によって分散途中のペースト ζ 電位の変化挙動が異なり、分散樹脂の吸着特性が分散メディアの種類で異なる可能性を見出した。

・結論

微粒子二酸化チタンの分散性を塗料用分散樹脂を利用して評価した。特に分散メディアの径により分散性が異なることが判り、微小ジルコニアビーズ (0.1mm 以下) が有効なメディアであることが認められた。また、その分散ペーストは長期安定性も確保しており、いずれもペーストの ζ 電位が大きく関わっている可能性が示唆される結果を得た。

第 5 章 塗膜の耐久性に関する研究

顔料分散技術、塗装技術、あるいは塗膜組成に関する研究成果により、高性能な塗料・塗膜が開発できた後、塗膜に要求される性能は「高耐久性」である。これまで、塗膜の主成分である樹脂の耐久性に関する研究は数多くあるが、顔料自身あるいは顔料分散塗膜の耐久性についての研究例は非常に少ない。特に顔料の光劣化メカニズムや塗膜耐久性への影響は未解決で、本章では、その光照射時の顔料の光電特性評価手法を開発し、表面処理がほどこされた実用顔料の光電流 (量子効率) を測定するとともに、それら顔料配合塗膜での耐久性を調べ、関連性を評価・考察した。

・試料

19 種類の塗料用二酸化チタン (以下 TiO_2) を光電流測定試料として用いた。表面処理が施されていない基本型のアナターゼ型とルチル型、およびコーティング型として、アルミナ (Al_2O_3)、アルミナ-シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)、アルミナ-シリカ-酸化亜鉛 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$)、アルミナ-ジルコニア ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)、高密度シリカ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) で表面処理されたものを使用した。試料ペレットは IR 用錠剤成型器を用いて作製した。

・評価

Fig.7 のような光電流測定システムを構築し、各試料の光電流、電流減衰挙動を測定した。光量子計で計測した光量子数から量子効率を算出し、光の波長 (エネルギー) による量子効率の変化挙動からバンドギャップを求めた。

各試料二酸化チタンを配合した塗板を作製し、屋外曝露 (平塚、沖永良部) 試験を行ない、光沢保持率と量子効率との相関性を調べた。

・結果

表面処理を施していない試料の量子効率が他の表面処理を施した試料に比べ 1 オーダー大きいことがわかった。特にアナターゼ型のものはルチル型のものに比べ約 5 倍の量子効率を示した。

これは一般にいられている、アナターゼ型酸化チタンを含んだ塗膜のほうがルチル型酸化チタンを含んだ塗膜よりも光劣化しやすい、という事実と関連した結果である。また、Fig.8 に示すように表面処理の種類によって量子効率が異なり、 SiO_2 処理は量子効率を低下させる傾向にあることが判った。

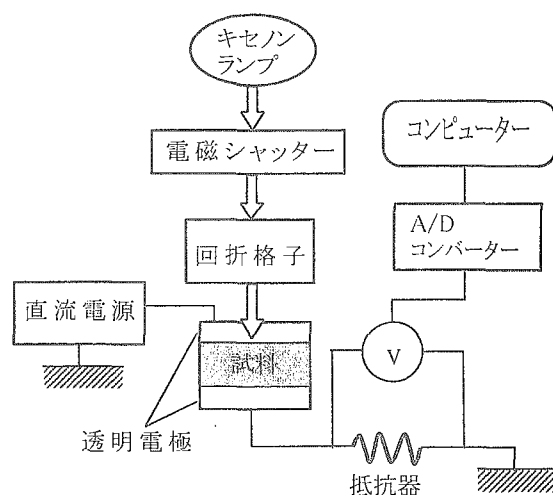


Fig.7 光電流測定システム概要

この二酸化チタンの量子効率の大小関係は、塗膜での屋外曝露試験結果とも対応がとれることが明らかとなり(Fig.9)、高耐候性塗膜に使用すべき二酸化チタンの種類が判明した。

	量子効率		
	0.02	0.05	0.2
なし(ルチル)			
Al			
Al-Si			
Al-Si-Zn			
Al-Zr			
Si(高密度)			

Fig.8 表面処理剤種による量子効率の違い

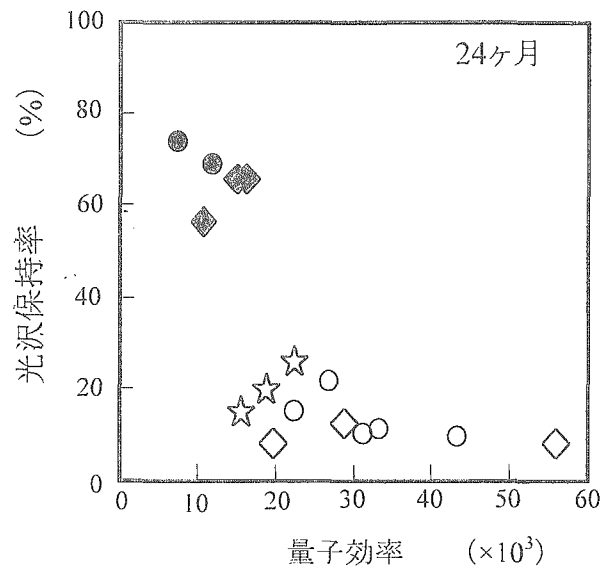


Fig.9 平塚暴露試験結果(光沢保持率)と顔料量子効率の関係

● $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (高密度)、◆ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 、☆ Al_2O_3
○ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ 、◇ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

・結論

これまで測定評価されたことの無かった、塗料用二酸化チタンの光電流を精度良く評価できるシステムを構築することに成功し、それによって顔料表面の処理剤種による二酸化チタンの量子効率の差を評価・考察することができ以下の知見が得られた。表面処理を施した試料ほど量子効率が小さくなり、特に高密度 SiO_2 処理 TiO_2 は無処理(ルチル型) TiO_2 の量子効率の 1/100 以下であった。また、塗膜の耐候性において含有する TiO_2 の処理剤が異なると塗膜間で光沢保持率の差、つまり塗膜劣化に違いが現れ、それは TiO_2 の処理剤種あるいは処理剤量による量子効率の差が大きな要因の一つであることが判った。

論文審査結果の要旨

21 世紀の地球存続のための技術の一つとして、製品保護のための高耐候性塗料開発がある。本論文は、耐久性向上を目指した塗料開発の基礎研究としての成果を纏めたものであり、6 章よりなる。

第 1 章では、塗料組成・製造方法は多岐にわたるが、塗料の構成要素は樹脂、顔料、溶剤に大別でき、また製造工程では顔料分散と塗装が重要な工程となる。このうち、塗料・塗膜は、製品保護の立場から環境保全技術の一つとして重要な位置を担っており、塗膜耐久性向上のための塗料技術に関する研究を行ない、これまで未解決であった項目を解明・解決することを目的とした。

第 2 章は、自動車用電着塗料の硬化過程における粘弾性評価手法の開発および欠陥塗料改良を目標に掲げ、特に、評価困難な電着塗料の硬化過程における粘弾性特性変化の評価手法開発を目指した。すなわち、本研究では、フィルム粘弾性評価に常用される動的粘弾性測定装置を利用して、スパイラルスプリングを支持体とした電着塗装サンプルの測定評価から、ワキ・ブツ発生特性との関連性を硬化過程における粘弾性挙動から考察し、ワキ・ブツの発生しない電着塗料の開発に成功した。

第 3 章では、塗膜保護の最も重要な役割のひとつである「塗膜防食」の主要因である酸素の影響に関する検討結果を述べている。すなわち、塗膜防食が主目的である電着塗料を用い、酸素透過特性と防食性能との関係を明らかにするとともに、酸素透過性制御因子を明確にした。

第 4 章は、顔料の樹脂への分散に関する研究結果を述べており、特に最も使用量の多い顔料である TiO_2 の機能性用途として、ナノサイズの TiO_2 の分散技術のさらなる発展を目指した。また、特に色材としての塗膜用途を中心とした実用ナノサイズ顔料分散プロセスも進展中である。そこで、今後の塗料用顔料分散技術のさらなる発展を目指し、また、ナノサイズ従来の塗料技術を活かした微粒子二酸化チタン顔料の樹脂分散性とペースト安定性について検討し、従来の塗料技術を活かした微粒子二酸化チタン顔料の樹脂分散性とペースト安定性を明確にした。

第 5 章では、 TiO_2 の光電特性と塗膜耐久性に関する研究内容を述べている。すなわち、 TiO_2 の光電流を測定するシステムを開発するとともに、様々な表面処理が施された各顔料の光電流値を測定し、それらの顔料を用いた塗料・塗膜の屋外暴露評価を行なうことで、より実用的な見地から、顔料の表面処理と光電効果の関係および塗膜耐候性との関連性についての結果を示した。

第 6 章の結論では、各章での研究成果についてまとめた。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。